

25 H 352
(26 S 14)特許庁
特許公報特許出願公告
昭37-3127公告 昭37.5.31 出願 昭36.5.4 特願 昭35-22978
優先権主張: 1969.5.5 (アメリカ国)

| | | |
|--------|----------------------------------|---|
| 発明者 | ブルフ・コートニー シュリアー | アメリカ合衆国デラウェア州 ウイルミントン フォーグラウンド ディープラウンド ドライブ 2522 |
| 出願人 | イー・アイ・デュポン デニモアス アンド カンパニー | アメリカ合衆国デラウェア州 ウィルミントン 98 マーケットストリート 1007 |
| 代表者 | ジョージ・ダブリュー ウォーカー | |
| 代理人弁理士 | 小田島平吉 外1名 | (全5頁) |

非化炭素重合体の安定化法

発明の詳細な説明

本発明は安定化された非化炭素重合体に関する、又該重合体の製造法に関する。

300~400°Cにおいて或種の非化炭素重合体を接触加工する際、該重合体が不安定化する2種類の様相が認められている。その一つは加工工程中に起る接触粘度の変化であつて、往々にして押出用オリフィスを通して該重合体が一様に流れることを妨げるほど充分大きい場合がある。第2の不安定化の様相は押出生成物中に気体が存在することである。この気体は重合過程中に生じた揮発性生成物から一部生じるが、その大部分は熱処理はすべての気体を除去する程有効ではない。

本発明に従えば、重合体分子の末端基の少くとも半分が式 $-CF_3H$ を有する非化炭素重合体が提供される。好適な非化炭素重合体は一般式 $C_nF_{2n}X_n$ を有し、式 $CF_3=CFY$ の非化オレフィンの附加重合により誘導されるものであることが好ましい。但しXは重合体分子の末端基を表し、nは重合体分子中の炭素数であつて、Yは非資源原子又は非化炭素基である。

又本発明に従えば焼結しない非化炭素重合体を水と接触させ、事實上全部のカーボキシレート末端基及び1又は200~400°Cに加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になる末端基を $-CF_3H$ 基に変化させることを特徴とする未接合非化炭素重合体の処理方法が提供される。ここでカルボキシレート末端基といふ語は、その示性式中に $-COO-$ 基を有する末端基の意味に用いる。したがつて本明細書においては、 $-COOH$ カルボキシレート基に含まれる。

本発明は何等特定の理論により限定されるものではないが、例えば過酸化物の如き或種の反応開始剤を重合過程中に使用すれば、重合体中に酸素と2個の非素とが炭素に結合した末端基が生じ、この基は不安定であつて極めて僅かな水分が存在する場合にも加水分解を起してカルボキシレート基を生じるものと信じられる。この重合体を接触加工する場合、前記カーボキシレート基は分解して二酸化炭素を放ちビニル結合を生じる。接触加工を行つような高温においては、ビニル結合はさらに反応して重合度に附加し、従つて接触粘度が上昇する。ビニル結合は酸素を附加して酸非化物基 $(-COP)$ を生じ、この基が又加水分解してカ

ーボキシレート末端基を生じるから、ビニル結合の存在することも又有効である。過硫酸塩の反応開始剤を用いたときは重合体中に $-SO_4H$ 末端基が生じ、また $-Cl$ を含む反応開始剤を用いたり重合体中に痕跡の塩素含有不純物が存在したようなときは重合体中に $-Cl$ 末端基が生ずることもある。これらの不純物は200~400°Cに加熱することにより熱分解及び加水分解してカルボキシレート末端基になりやすい。反応開始剤を使用する結果としてカーボキシレート構造を持つようになりやすい末端基の数は半分だけであるが、豆合の終結時にビニル末端基が生じこれが前記の如くカーボキシレート末端基を生じるから、カーボキシレート末端基の総数は半分以上になり得る。重合の終結が分子のコンビネーションにより起る時にはカーボキシレートでない末端基が除去されるためにカーボキシレート末端基は効果的に増加する。重合体の周辺からすべての酸素並に水分を除去することは極めて困難であり、重合させるためにはしばしば媒質として水を用いるから、前記の如き望ましからざる反応が通常起り、接触粘度が増加し CO_2 、 COF_3 及び HF の如き揮発性成分が重合体中に生成する結果となる。

本発明に従い高温において水と処理することにより、カーボキシレート陰イオンの脱カルボキシル化が行われ、前記の如き解重合の原因が除去され、極めて安定な $-CH_2H$ 基が生じる。重合体を水と反応させる場合の媒質は少くとも2(重量)分の水を含むことが必要であり、又この媒質は本來液体又は液体であることができる。即ち後記に説明するように、水と重合体との混合物を水性のスラリ状にして加热することも、或は重合体を水蒸気で処理することも、ないしに空気1lbについて水0.02lb以上を含む湿気を含ませた空気で重合体を処理することもできる。

該重合体を水だけと処理した場合にも $-CF_3H$ 基の生成は起るがその生成速度が比較的小さいから、水性塩又は重合体に塩基、中性塩又は塩基性塩を加えることにより生成速度を増加させることができ。このように $-CF_3H$ 末端基へと変化する速度が増加するのは、塩又は塩基が存在すればイオン化の程度を増加させることが原因となるのである。適当な塩基、中性塩又は塩基性塩は一般に水に溶解して少くとも7以上のpHの溶液を与える無機化合物であつて、本発明の方法に用いられる反応温度において安定な

ものでなければならない。適当な塩基の例は水酸化アンモニウム、アルカリ金属並にアルカリ土類金属の水酸化物であり、適当な塩の中には、窒素、硫黄、ハロゲン、磷、砒素、硝素並に硫酸の中性塩又は塩基性塩、例えば硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、亞硫酸塩、重硫酸塩、ハロゲン化物、ハロゲン酸塩、重ハロゲン酸塩、磷酸塩、亞磷酸塩、次亜磷酸塩、過磷酸塩、硫酸塩、硫酸塩及び硫酸塩が含まれる。前記塩の陽イオン成分は確かに水に溶けイオン化しうる塩を生じうる任意の金属又は他の陽イオンであることができるが、周期率表のI-A族及びII-A族の金属であることが好ましい。適当な塩の例は塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、砒酸ナトリウム、過磷酸ナトリウム、塩化カリウム、臭素酸カリウム、塩素酸カリウム、堿化カルシウム、堿化カルシウム、臭化マグネシウム、硫酸マグネシウム、堿酸マグネシウム、堿化バリウム及び硝酸バリウムである。本発明に使用される塩基又は塩は必ずしも水中における溶解度及び溶解度が大きい必要はない。

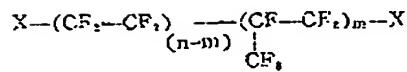
塩基又は塩の濃度が低い場合、例えば重合体について5ppm 濃度の濃度の場合においても $-CF_3H$ 末端基の生成に好結果が得られるが、好適な濃度は重合体について100~600ppm、重合体と接触させる水について0.01~10(質量) %である。

前述の如く、本発明の方法をスラリ状態で行うことができる。この方法をとる時には重合体を充分量の水と混和して水性のスラリをつくり、水性相を液体状態に保つに充分な圧力をかけて歯スリダを200~400℃の反応温度まで加熱する。塩基又は塩を使用する場合にはこれを液相中に溶解させることができる、別の方針として蒸気による末端基処理法 (Vapor-capping process) を用いることができる。この場合には塩基又は塩を用いる時にはこれを重合体と混和し、しかる後重合体を反応温度まで加熱し、空気の如き粗体気流により水分を重合体上及び重合体中に通じる。水分を粗体気流により通じる代りに、水蒸気を用いることもできる。

重合体の末端基の変化速度 (end-capping の速度) は使用される反応条件により決まる。即ち、温度が高い場合、添加する塩基又は塩の量が大なる場合、及び媒質中の水の濃度が大なる場合には $-CF_3H$ 末端基の生成速度が増大する。

本発明の方法はカーボキシレート基及び/又は同様の併ましからざる末端基を有するすべての堿化炭素重合体に適用することができる。且本発明の方法は重合時に沿つた重合体の構造、重合体の分子量、改重合体が誘導された単量体の形のいずれかによつても影響を受けない。

本発明の方法はバーフルオロプロピレン、バーフルオロブチナー、バーフルオロベンチナー、バーフルオロカーボキシレート基を含む過堿化ヨーオレフィン及び誘導された高級過堿化ヨーオレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合により得られる堿化炭素重合体を安定化させることに特に有効である。本発明に従う特に好適な共重合体は一般式



を有する共重合体である。但しX及び/又は前記と同一の意味を有し、mは重合体分子中のバーフルオロプロピレン単位の数である。本発明は又W-ヒドロバーフルオロベンチナー-1及びW-ヒドロバーフルオロデセナー-1の如きW-ヒドロバーフルオロヨーオレフィンとテトラフルオロエチレンとの共重合体にも適用することができる。このような共重合体は堿化炭素重合体とみなされ本発明の目的のためにフルオロオレフィンから誘導される。いかなる单量体を用いるかに關係なく、過堿化物の如き反応開始剤を用いる場合及び/又は重合がビニル末端基の生成により終結する場合には、本発明の方法を適用することができる。

ポリテトラフルオロエチレン自体の安定度は本発明の方法により改善されるが、その改善の程度は一般にそれ程顕著ではない。何故ならポリテトラフルオロエチレンは不安定性に寄与するカーボキシレート末端基を比較的少しあらず、このような不安定性が存在するとしても該重合体の熔融粘度は既に大きいためにその変化を明白に感知し得ないからである。さちにこの重合体の加工法は一般にプラスチックに用いられる加工法とは異つている。この重合体の熔融粘度が変化しても該重合体の加工法を用いることに対し影響はない。

堿化炭素重合体中の種々の末端基の存在及びその存在量は周知の方法によつて決定することができるが、該重合体を混合反応器から分離し注意して乾燥した後、低溫プレスした未変性の重合体サンプルを赤外線吸収スペクトルにより検査する方法が好適である。カーボキシレート末端基は2.81μ、3.25μ、5.52μ及び5.62μに吸収を示すが、2.81μの吸収帯はカーボキシレート末端基の結合していない水酸基を示し、3.25μの吸収帯は水素結合をした水酸基を示し、5.52μの吸収帯は結合していないカーボニル基の吸収であり、又5.62μの吸収帯は水素結合をしたカーボニル基の吸収を示す。カーボキシレート末端基の数の定量を行うには、既知濃度のカーボキシレート末端基を有する対照化合物の吸光係数を測定し、この係数を行つた吸光係数を特定の重合体の吸光係数と比較すればよい。同様に酸堿化物末端基-COFは5.3μの吸収帯により、ビニル末端基は5.56μの吸収帯により、本発明の所要の安定な末端基 $-CF_3H$ は3.32μの吸収帯により示される。

本発明による堿化炭素重合体の安定度を従来法による未処理の堿化炭素重合体の安定度と比較するために次の試験法を使用することができ、又後記の実施例において使用した。

腐蝕を防ぐためにステタイト即ちコバルト-クロム-シングステン合金からつくられた1個の円筒と、オリフィス及び10gの1個のピストンを含むように変形されたASTM-D-1238-52-T記載の型の熔融保数測定器 (melting indexer) を用いて比熔融粘度を測定する。樹脂を280℃ ± 0.5℃に保たれた内径0.375inの前記円筒に入れ、5分間で平衡温度になるようにし、剪断应力6.5psiに相当する3000gの荷重をピストンにかけ、直径0.0825in、長さ

0.315in のオリフィスから押出す。ボイズで表わされた比熔融粘度 53150 を η / 分で表わされた押出速度の測定値で除したものとして計算される。

重合体の安定度は揮発係数 (Volatiles Index) により示される。この試験では真空系に取付けられたガラス製器中に入れられたアルミニウム箔の内管中に樹脂を入れる。ガラス製容器を真空にして 2mm (Hg) とした後、平底に迷せしめこれを 280°C に保たれた高溫ブロック中に置く。60 分間に亘り 1 分毎に圧力の上昇を記録する。しかしる後サンプルを冷却し重量減を測定する。揮発係数は次式から計算される。

$$\text{揮発係数} = \frac{(P_0 - P_1) V}{10}$$

但し P_0 及び P_1 は高溫ブロックに入る前及び入れてから 10 分後のサンプルの蒸気圧を mm(Hg) で表わした値であり、 V はガラス製容器である。

重合体の安定度を測定する他の方法は重合体を 280°C において押出してシートとなし、押出されたシートの単位面積当たりの気泡の数を測定する方法である。

本説明をさらに後記の実施例により例示する。特記しない限りすべての割合は重量の割合である。

実施例 1

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを過硫酸カリウムの触媒を用い水性の媒質中で共重合させて得られる重合体の湿つた綿状物 75g を、320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れる。該重合体綿状物はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合物 25g を含み、該共重合体のヘキサフルオロプロピレン含有量は 14~16 (重量) % である。該重合体綿状物に 28% アンモニア水 100ml を加えた。オートクレーブを自発性の圧力の下に 250°C に加熱し、この温度において 2 時間の間攪拌した。得られる重合体及び一部未反応の重合体を真空乾燥器中で 250°C において 16 時間乾燥した。得られた生成物を第 1 表において比較する。

第 I 表

| 性質 | 質 | アンモニアで処理した重合体 | 未処理の重合体 |
|---|-------------------|-------------------|---------|
| 赤外線吸収スペクトルによる 10 ³ 個の炭素原子当りの末端基分析値 | | | |
| —COOH (单體体をなすもの) | 0 | 177 | |
| —COOH (二量体をなすもの) | 1 | 212 | |
| —COF | 0 | — | |
| —CF ₂ —CF ₃ | 0 | — | |
| —CF ₃ H | 330 | 0 | |
| 比熔融粘度 (ボイズ) | | | |
| 熔融前 | 3.2×10^4 | 39×10^4 | |
| 280°C で空気中に 1 時間曝露後 | 3.2×10^4 | 150×10^4 | |
| 揮発係数 | 45 | 110 | |

第 1 表によればアンモニア水で処理した重合体は、熔融粘度についても又揮発係数についても安定性が増加するこ

とが示される。

本実施例を 1% アンモニア水について譲り返した。赤外線吸収スペクトルによりカーボキシレート末端基は事实上完全に除去されることが示された。

実施例 2

ヘキサフルオロプロピレン 14~16 (重量) % を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 25g を 75g の湿つた綿状物とし、水酸化ナトリウム 1g 及び水 300ml と共に 320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れた。自発性圧力の下でオートクレーブを 200°C に加熱し、この温度において 1 時間攪拌した。このような末端基処理 (end-capping) を行なった共重合体を乾燥し赤外線吸収スペクトルにより分析して、もとの濃度が 10⁴ 個の炭素原子当り単量体として 177 個、2 量体として 212 個であったカーボキシレート末端基のすべてが消失していることが示された。この末端基処理を行なった共重合体の比熔融粘度は 350°C において 1 時間空気中に曝露した後も変化しなかつた。これに反して未処理の共重合体の比熔融粘度は 4 倍に増加した。

実施例 3

実施例 2 記載のテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を 75g の湿つた綿状物とし 100ml の水と共に 320ml のステンレス、ステイール製オートクレーブ中に入れ、これに 500ppm の硫酸ナトリウムを加えた。攪拌を行いつつ自発性の圧力の下で共重合体を 250°C に加熱した。この実験を譲り返し重合体を 8 時間加熱した。次の結果が得られた。

第 II 表

赤外線吸収スペクトルによる 10³ 個の炭素原子当りの末端基の数の分析値

—COOH —COOH —COF —CF₂ —CF₃H
単量体 二量体 \sim CF₃

| | | | | | |
|----------------|-----|-----|---|----|-----|
| 未処理共重合体 | 177 | 212 | — | — | — |
| 1 時間加熱処理した共重合体 | 84 | 29 | 1 | 32 | 172 |
| 8 時間加熱処理した共重合体 | 0 | 18 | 0 | 4 | 296 |

実施例 4

ヘキサフルオロプロピレンを 15 (重量) % を含んだヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体 40g を直径 2 in、長さ 24 in のステンレス、ステイール製の管の中に入れ、これに第 1 表に記載の量の硫酸ナトリウムを加えた。前記管とその内容物を 260°C に加熱し、空気 1 lb 当り水 0.05 ないし 0.1 lb を含む空気流を第 1 表に記載の時間、重合体上に通じる、該重合体の揮発係数を測定した。種々の液滴の塗を用い、空気を通じる時間と種々に変えて得られた結果を未処理の共重合体と比較して第 1 表に掲げる。さらに未処理の共重合体及び末端基処理を行なった共重合体の構造の変化を決定した。

| 実施例 | Na ₂ SO ₄ 含有量 PPm | 空気 流過時 間 | 押 出 量 数 | 第Ⅲ表 | |
|-----|--|----------------|------------------|---|-------|
| | | | | 赤外線吸収スペクトルによる 炭素原子10 ⁴ 個当たりの末端基 の数の分析値 | |
| | | | | —CF ₃ H | —COOH |
| 4-A | 400 | 1 | 57 | 350 | 測定せず |
| 4-B | 5 | 1 | 59 | 315 | " |
| 4-C | 400 | 2 | 47 | 614 | " |
| 4-D | 5 | 2 | 45 | 578 | " |
| 4-E | 400 | 4 | 44 | 666 | " |
| 4-F | 5 | 4 | 45 | 417 | " |
| 4-G | — | — | 105 | ナシ | 600 |

実施例 5

ヘキサフルオロプロピレン 15(重量) %を含むヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロニチレンとの共重合体を粒状物の形にし、循環式空気乾燥器中に入れる。共重合体を撹拌し流済し、該共重合体中に含まれるすべての無機物質を除去する。しかる後第Ⅳ表記載の方法で該共重合体

を処理し、末端基の組成の分析を行う。重合体の安定度を押発係数、老化による押発係数の変化、380℃において1時間空気に曝露した後の比粘融粘度の変化により測定する。これらのデータから明かのように、共重合体の安定化は塩が事實上存在しない場合にも達成される。さらに第Ⅳ表には重合体を単に加熱しただけでは、—CF₃H 基の生成が起るとしても本発明の非化炭素重合体で見られるような安定化が得られるに充分な数のCF₃H 基が生じないことが示されている。

第Ⅰ表～第Ⅳ表及び前記実施例に示されたと同様な結果は、共重合体中のヘキサフルオロプロピレンの濃度が3%から35%程度まで変化した場合にも、又ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の代りにパーフルオロベンゼン-1、6-ヒドロパーフルオロヘキセン-1、及びパーフルオロノネン-1とテトラフルオロエチレンとの共重合体を前記方法で用いた場合にも得られる。

| 処理法 | 第Ⅳ表 | | | | | 比粘融粘度ボイズ×10 ⁴ | 空気中で380℃において1時間後 | | |
|--|-------------------------|--------------|------|-------------------------|--------------------|--------------------------|------------------|--|--|
| | 末端基の赤外線吸収スペクトルによる分析値(%) | | | | | | | | |
| | —COOH 単離体 | —COOH 二量体 | —COF | —CF =CF ₂ | —CF ₃ H | | | | |
| 未処理重合体 | 50 | 50 | — | — | — | 110 | — | | |
| 水0.1lb/空気1lb/の濃度の水を含む空気乾燥器中で260℃において6時間 | — | — | — | 0.4 | 86 | 25 | 21 | | |
| 水0.04lb/空気1lb/の濃度の水を含む空気乾燥器中で350℃において4時間 | 0.5 | 0.6 | 0.1 | 2.0 | 50 | 21 | 20 | | |
| 水0.01lb/空気1lb/以下の濃度の水を含む空気乾燥器中で350℃において4時間 | 0.6 | — | 15 | 19 | 22 | 34 | 51 | | |
| 水100Psi、水14.7Psi、の分圧において100℃で22時間重合体を加熱する。 | | | | | | | | | |

本発明の主要な重要性は、固体状態の樹脂であつて冷延伸することができる高分子量の非化炭素重合体、例えば重合鎖に少くとも1000個の炭素原子を含み一般に10000以上の分子量を有する非化炭素重合体を安定化させることにある。

本発明により安定化された非化炭素重合体は現在まで非化炭素重合体に対して開発されたすべての用途に使用することができる。本重合体を加工して熱的安定性の改善された。例えばフィルム及びフィラメントの如き形状体となすことができる。

なお、本発明には後記の如き種々の実施態様が含まれる。

1 カルボキシレート末端基及び/又は200～400℃に加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基を有する熱に不安定な非化炭素重合体を安定化する方法において、少くとも2(重量)%の水分を含む媒体中で該重合体を処理することを特徴とする方法。

2 处理される非化炭素重合体の末端基は50%以上がカルボキシレート末端基及び/又は加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基であることを特徴とする前記第1項記載の方法。

3 媒体がpH7以上上の無機化合物を含んでいるものである前記第1項又は第2項記載の方法。

4 事実上本明細書記載の前記1～3による方法、また本発明の方法によれば後記の如き重合体をつくることができる。

I 重合体分子の末端基の少くとも半数が式—CF₃Hを有する非化炭素重合体。

II 式 CF₃=CFY

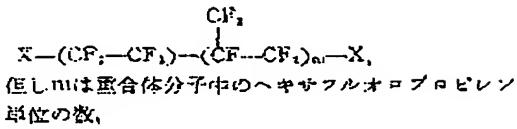
但しYは炭素原子又は非化炭素基のフルオロオレフィンの附加重合により誘導される前記1の非化炭素重合体。

III 一般式 C_nF_{2n}X₂

但しXは重合体分子の末端基、nは該重合体分子の炭素数。

を有する前記Ⅰ及びⅡの沸化炭素重合体。

Ⅳ式



を有するテトラフルオロニチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である前記Ⅲの沸化炭素重合体。

Ⅴ 形状の体をなした前記Ⅰ～Ⅳの沸化炭素重合体。

Ⅵ 事実上本明細書に記載された前記Ⅰ～Ⅳの重合体。

特許請求の範囲

1 カルボキシレート末端基及び/又は200～300°Cに加熱することにより加水分解してカルボキシレート基になりやすい末端基を含有する熱に不安定な沸化炭素重合体を安定化する方法において、少なくとも2(重量)%の水分を含む媒体中で該重合体を処理することを特徴とする方法。